METHOD AND DEVICE FOR ATMOSPHERIC PLASMA REACTION

Also published as: Publication number: JP2015171 (A)

Publication date: 1990-01-18 OKAZAKI SACHIKO; KOKOMA MASUHIRO Inventor(s):

Applicant(s): JAPAN RES DEV CORP

Classification:

- international: C08F2/52; C08F2/00; C23C14/12; C23C16/30; C23C16/50; C23C26/00; H01L21/302; H01L21/3065; C08F2/46; C08F2/00; C23C14/12; C23C16/30; C23C16/50; C23C26/00; H01L21/02;

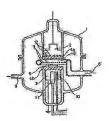
(IPC1-7): C08F2/52; C23C14/12; C23C16/30

- European:

Application number: JP19880166599 19880704 Priority number(s): JP19880166599 19880704

Abstract of JP 2015171 (A)

PURPOSE:To allow the surface treatment by glow discharge plasma of high activity and high stability under an atm. pressure by mixing a rare gas and gaseous monomer and introducing the mixture composed of thereof into a reactor having double dielectric-coated electrodes, CONSTITUTION:The upper electrode 2 and the lower electrode 3 which are impressed with a high voltage are provided in the reaction vessel consisting of a bell-iar 1 made of 'Pvrex(R) and solid dielectrics 4a, 4b of glass, etc., are provided on the respective surfaces. A base body 5 having a plate or other shape is installed on the solid dielectric 4a stop the lower electrode 3.; The reaction gas mixed with the rare gas such as He and the gaseous monomer is introduced from a reaction gas introducing port 6 into a perforated pipe 8 having plural apertures 7 so that the reaction gas spreads uniformly to the base body 5 from the apertures 7. The glow discharge of high stability and the plasma formation thereof are, thereupon, enabled by using the rare gas and coating the electrodes 2, 3 with the solid dielectrics 4a, 4b.



P6072308 (B)

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

REFERENCE 2

⑩日本国特許庁(JP)

60 特許出願公開

⑩公開特許公報(A) 平2-15171

宁内黎理番号 滥用記号 ®Int. Cl. 5 MDY

@公開 平成2年(1990)1月18日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全10頁)

大気圧プラズマ反応方法とその装置 **公**発明の名称

命特 顧 昭63-166599

②出 顧 昭63(1988)7月4日

東京都杉並区高井戸東2-20-11

埼玉県和光市下新倉843-15 東京都千代田区永田町2丁目5番2号

弁理士 西澤 利夫

1. 発明の名称

大気圧アラズマ反応方法とその装置 2. 特許請求の範囲

- (1) 上部監督および下部電報の表面に顕体誘 電休を配設してなる二重誘電体被覆電極を有する 反応容器内において、希ガスとモノマー気体を誑 合して導入し、大気圧下にアラズマ励起させて基 休表面を処理することを特徴とする大気圧プラズ つだ広女法.
- (2) 請求項(1)記載の二重誘電体被覆電極 を有する大気圧着ガス混合プラズマ反応装置。
- 3. 森明の詳細な説明

(技術分野)

この発明は、大気圧プラズマ反応方法に関する ものである。さらに詳しくは、この発明は、大気 圧下の高安定性グロー放電アラズマによる高効率 の存膜形成および/または表面改質のための処理 方法に関するものである。

(背景技術)

従来より、低圧グロー放電アラズマによる製膜 法や表面改質法が広く知られており、産業的にも 様々な分野に応用されてもいる。この低圧グロー 放電プラズマによる表面処理法としては、有機化 会験気体のアラズマ化によって存限形成および/ または表面改質する、いわゆる有機プラズマ方法 があることも知られている。

たとえば、真空容器内において炭化水素ガスを アラズマ染起して、シリコン基板、またはガラス 基框上にアモルファス炭素膜を析出形成する方法 や、エチレンなどの不飽和炭化水業のプラズマ重 合膜を形成する方法などがある。

しかしながら、これらの提来より知られている 低圧グロー枚数プラズマによる表面処理法は、い ずれも1×10⁻⁵~1×10⁻³Torr程度の真空下 での反応となるため、この低圧条件形成の装置お よび設備が必要であり、また大面積差板の処理は 難しく、しかも製造コストが高値なものとならざ るを得ないという欠点があった。

この長列の規制場もは、このような欠点を克崖 するために、参考スと高合して導入したモノマー 気体を大気圧下にプラズマ原総ますでに提案しており、 その実施においては、すぐれた特性と顕常を入るする 大割を実現してもいる。しかしながら、この方 法によっても当体表面の是型には関サがあり、特 に高本が金属または含金の場合においては、大気 圧下において、アーク数電が発生して処理が固定 であるという問題があった。

そこで、この発明の発明者らは、すでに提案した反応方法をさらに発展させて、高体が金属または合金の場合においても、大気圧下において、反応活性が大きく、しから高安定性の反応ガスのプラズマを得ることのできる大気圧下のグロー放電プラズマによる反反方法をここに完成した。(発明の目的)

この発明は、以上の適りの事情に載みてなされたものであり、上記した通りのこれまでの方法の問題点を解決し、基件が金属または合金の場合に

- 3 - -

(2)と下部電板(3)とを有している。この上部電板(2)および下部電板(3)の表面には、 ガラス、セラミックス、プラスチックを可耐熱で の面体調電水(4 a)(4 b)を設けている。下 部域を(3)上面の面体調電水(4 b)の上には 数状体等の影状の基体(5)を設置する。

当 e、N e、A r等の希ガスとモノマー気体と を混合した反応ガスは、反応ガス等入口(6)よ 対数の側孔(7)と有する多孔等(8)に等入 し、側孔(7)より高体(5)に対して均一に反 応ガスが拡散するようにしてみる。未反応気体、 ポメ等は、反応等器の排出口(9)より排出する。

下部電報 (3) には、温度センサー (10) および加熱ヒーター (11) を配置してもいる。また、冷却装置を確えることもできる。

この例においては、ベルジャー(1)内の反応 域は、大気圧に保たれている。

一般的には、大気圧下のグロー放電は容易に生 じず、また基体が金属または合金の場合には、高 おいてもアーク 放電を生じず、大気圧下に高语性 で高安定性のグロー放電プラズマによる表面処理 方法を奨賞することを目的としている。 (発明の關示)

この発明は、上記の目的を実現するために、上 部電極および下部電極の表面に固体誘電体を配設

してなる二連数単体被関連を有する反応を設内 において、物がスとモノマー気体とを配合して等 入し、大利圧下にアラズマ動規させて高州表面を 発達することを特徴とする大気圧アラズマ反応方 光を発展するものである。

この発明の反応装置は、上部電揺および下部電 低の表面に固水誘電体を配数したことを特徴とし だおり、より好道な例としては、さらに高休夫到 近側で気候を効ーに拡散する多孔管を配置してい もものを示すことができる。

これを図示したものが第1回である。

第1 図は、この発明の一例を示したものであるが、たとえばパイレック製のベルジャー(1)からなる反応容器内に高電圧を印加する上部電極

反刃ガスのプラズマ勘氮については、このグロー 放電により反応ガスを予担し、高エネルギーのプラズマを形成する。このプラズマを形成する。このプラズマを形成する。 毎日の印無により行うが、この歌に向加する電圧は、彼処種表面の性やや表面処理の時間に応じて決めることができる。反応ガスについては、针に削減ないが、使用する者ガスとしては、He・Ne・Ar,等の単体または、混合物を適宜用いるとができる。形成した序膜に対するスパックリングを表小とするためには、質量の様いドェを用 いるのが行ましい。また、この名がスとと観合して 深入するモノマー気体は、エチレン、プロピレン 等の不起和製化水素、または、CPF4、CPF6、 CHP3またはSP6等のいロゲン化製を水素や 他の官能変を有するあるいは有しない製化水素素類 等の任業のものを用いることができる。者が天と モノマー気体との選合地は、これも特に物タの はいが、急がス強度を約65%以上、特に物タの 似上とするとこが好ました。また、またする反 形がスは、複数観を約6%にあることもできる。 使用するモノマー気体の類形と反応、デラズマエ ッチング表知知を特名ことができる。

大気圧下において、より安定なプラズマを得る ために、歯配した道り、上板電電(2) および下 電電(3) の表面に国体物電体(4 a b) (4 b) を配設するが、この方法においても反応ガスを基 体近側のプラズマ域に均一には飲食給することが 押ましい。このための手段としては、たとえば、 期1回に示したように、多孔管(8)を用いてプ

エチレン/He=95/5

(6)放電

大気圧 3000Hz. 1.05KV. 3 mA

(c) 基体

アルミニウム基板

アルミニウム蒸収の表面に、製菓運度11417A /2 hrでポリエチレン膜を等た。透明で、竹着独 度はきわめて良好であった。

また、この例においては、アーク放電を生ずる ことなく、高安定なグロー放電が発生し、高裕性、 高安定性のアラズマを得ることができた。

実権例1と同様にして、次の条件でポリエチレ ンテレフタレート膜を処理し、その表面を離水化 した。炭素-ファ素改質膜の生成が確認された。

(a)反応ガス濃度(%)

CF, /He = 91.6/8.4

ラズマ域に均一に反応ガスを鉱散鉄約することが できる。もちろん、多孔管(8)に限定せず、そ の他適当な手段を選択することも可能である。

大気圧下においては、従来、グロー放電を発生 させることは困難であったが、このように希ガス を用い、かつ固体制電体で電差を被することに り、高安定性のグロー放電とそめプラズで形成 を可能とする。遙泳としては、金属、合金、セラ ミックス、ガラス、プラスチック等の適宜な材料 を使用することができる。また、使用するモノマー 大気によっては、反応促満用のロゲン、数素、 本素などをさらに混入してもよい。

次に実施例を示し、さらに詳しくこの発明につ いて説明する。

実施例1

電響直径30mm 巾、電板間距離10mmの耐熱性 カプトン被硬電板用いた第1図の装置において、 次の条件によりエチレンモノマーからポリエチレ ン順を形成した。

- 8 -

CF4:20ml/分

He : 216.7 ml/分

(6) 故 電

大気圧

300Hz . 3.46~3.75KV, 8 mA

処理時間と接触角との関係を示したものが表 1 である。また、比較のために未処理の場合の接触 角を示した。

表面の疎水化が確認された。

...

処理時間	30₩	1 分	5 分	未処理
换触角	95.5*	98.0*	98.0"	64.

夹施例3~4

電票体グラファイト (ラッピング済み)を基体 として、実施例2と同様にして処理した。表2に 示した条件により処理を行った。

この場合の接触角も測定し、著しく疎水化して いることを確認した。その結果を表2に示した。 なお、 固体誘導体を用いない電板からなる装置 においては、アーク放電が発生して処理できなか った。

表 2

英雄門 項 目	実施例3	実施例4	比較例
反応ガス流量			
CF4	83.6ml/分	93.8ml/分	
Нe	218.7㎡/分	216.7ml/分	
放電 (大気圧)			
電 液	1 0 mA	3 mA	
E E	3.99 KV	2.74 KY	
処理時間	5分	20分	—
接触角	128*	137	68.
			1

- 11 -

- 12 -

もちろん、以上の例により、この発明は限定されるものではない。反応市長の大きさお上び形状、電極の構造および構成。反応ガス集は筋の構造および構成。の応ガス集なな服骸が可能であることはいうまでもない。

(発明の効果)

以上押しく製明してきた通り、この発明により、 使来からの低圧ゲロー放電プラズマ医防法に比べ 、 裏空気の形成のための設置および設備が必要 でなく、コスト度接を可能とし、しから大気狂圧 での表面処理を実現することができる。また装置 の指途および特成が簡単であることから大道機高 がある機能を事せてある。

また、基板の材質によらず、所望の処理を行う ことができる。

4. 図面の簡単な説明

第1 図は、この発明の反応装置の一例を示した 動画図である。

1…ベルジャ 2…上部電板

3 …下部電極 4 a . 4 b … 固体肪電体

_ 13 -

-532-

- 14 -

5 ··· 基 休 6 ··· 反応ガス等入口7 ··· 謝 孔 8 ··· 多孔管

10…温度センサ

9 … 排出口 1 1 … 加熱ヒータ

感糖補下罄(8条)

昭和63年 8月15日

特許庁長官 職

- 1. 事件の表示 昭和 6 3 年特許順 第 1 6 6 5 9 9 号
- 2. 発明の名称 大気圧アラズマ反応方法とその装置
- 3. 植正をする者 事件との関係 特許出順人 在 所 東京都千代田区永田町二丁目5番2号 氏 名 朝 開 弗 華 厳 団 埋客長 赤 羽 信 久
- 5. 補正の対象 明 細 書全文 および 図 面 が許方 (63.816 (20.816)

打正明細書

- 6. 補正の内容
 - (1) 明確審全文を別紙の通り訂正いたします。

第 1

- (2) 別紙の通りの第2回、第3回、第4回、第5回および第6回 を追加いたします。
- 1.発明の名称

大気圧プラズマ反応方法とその装置

- 2.特許請求の範囲
 - (1) 上部電極および下部電響の表面に関係誘電 株を配設してなる二重誘電体被標電框を有す る反応容器内において、希ガスとモノマー気 休とを混合して導入し、大気圧下にアラズマ 勝起させて高休候距を見想することを特徴と する大気圧アラズマ反反方法。
- (2) 請求項(1) 記載の二歳務電体被覆電極を有 する大気圧希ガス混合プラズマ反応装置。
- 3. 発明の詳細な説明
- (技術分野)

この発明は、大気圧アラズマ反応方法に関する ものである。さらに詳しくは、この発明は、大気 圧下の高安定性タロー 数電ブラズマによる高効率 の得額形成および/または表割改費のための処理 方法とその数量に関するものである。 (容量技術)

従来より、版圧ゲロー放電プラズマによる理题 能や表面改雑放が広く知られており。是素的には 様々な分野圧応用されてもいる。この低圧ゲロー 放電プラズマによる表面処理法としては、有機が も物気体のプラブで化によって再機が成および方法 よたは表面改更されている。

たとえば、実空容替内において供化水業ガスを プラズマ動起して、シリコン高板、またはガラス 高板、エケルフェンス世素膜を析出形成する方法 で、エチレンなどの不どれ形成のアラズマ童 金種を形成まする方法などがある。

しかしながら、これらの従来より知られている 低圧ダロー放電・アダマによる表質用極速は、 打れら1×10⁻⁵-1×10⁻⁷-31erは変成。実変 での反所となるため、この底圧条件形成の発置を よび設備が必要であり、また大型数を収め現まし 進しく、しから製造コストが高値なものとならざ を特ないという欠点があった。

たは合金の場合においてもアーク放電を生じず、 大気圧下に高活性で高安定性のグロー放電プラズ マによる表面提幅方法とその装置を提供すること を目的としている。

(発明の開示)

この見明は、上記の目的を実現するために、上 節 してなる二重機能大・検理を振うする反応を発行 において、他ガスとモノマー気体とを混合してお 入し、大気圧下にプラズマ類起させて高体表面を 処理することを検定してる大気圧プラズマ反応方 途を集件するものである。

この発明の反応装置は、上部電板および下部電 低の表面に関係物電を配としたことを特徴をし おりましまり またが、こうにの が使で反のを示すことができる。 でいるものを示すことができる。

これを図示したものが第1図である。

第1回は、この発明の一例を示したものである が、たとえばパイレックス製のベルジャー(1) するたりに、希ガスと混合して導入したモノマー 気体を大気圧下にフズマ扇路させ、高体表面を 処理するアプマ原路をでに襲棄して経典をあり、 その変態においては、使れた特性と機能を有する 表面を実現している。しかしながら、この方法 によっても通味を回つ処理に誤界があり、特に 滋味が金属または合金の場合にいおいては、大気 圧下において、アーン電気が発生して処理が函数 であるという問題があった。

そこで、この発明の発明者らは、十でに概案した反応方法をもらに発展させて、高杯か金属また は合金の場合においても、大気圧下において、反 店活性が大きく、しから高安定性の反応ガスのカ ラズマを得ることのできる大気圧下のグロー放電 フラズマによる反応方法とその数理をここに完成 した。

(発明の目的)

この売明は、以上の通りの事情に鑑みてなされ たものであり、上記した通りのこれまでの方法と その装置における問題点を解決し、基体が金属ま

_ 3 -

からなる反応容器内に高電圧を印加する上部電極 (2)と下部電極(3)有している。

この上部電報(2)および下移電報(3)の教 面には、ガラス、セラミックス、プラスチック等 の耐熱性の回転物電件(4 a)(4 b)を設け いる、下部電報(3)上面の固体特電体(4 b) の上には被状体等の形状の高体(5)を設置する 日e。Ne、A 下等の者が入とモノマー保体と を混合した反応ガスは、反応ガス等入口(6)よ 入り複数の順孔(7)を有する多孔等(3)に導入 し、 馬孔(7)より基体(5)に対して第一年に がオが拡散するようにしてある。未反応気体、 者ガス等は、反応等器の排出口(9)より掛出す

下部電艦(3)には、温度センサ(10)および加熱ヒータ(11)を配置してもいる。また、 冷却装置を備えることもできる。

この例においては、ベルジャー(1)内の反応 域は、大気圧に保たれている。

一般的には、大気圧下のグロー放電は容易に生

- 5 -

しず、また基体(5)が金属またはた金の場合に
は、高電圧を印加することにはなりて一ク電電が発
して高体(5)の表面が見せばいません。この発・3)の表面は日曜となる。しかしたがらにの観(2)および下加・電極(5)の表面に以り、高電体(4 a a)(4 はまり、高速体(5)が全点をである。も、1、出圧に、大力の大力では、対して、大力の大力では、対して、大力の大力では、対して、大力の大力である。

- 6 -

使用するモノマー気体の種類と反応条件によっ てプラズマ重合膜、プラズマ改質膜プラズマエッ チング表面等を得ることができる。

大気圧下において、より安定なプラズマを得る ためには、進体(5)近辺のプラズマ城に反応ガ えを⇒ーに拡散機論することが好ましい。このた めの手段として第1回の側においては多孔等(5) を用いているが、これに限定されることはない。 また、第2回に示したように、上都電電(2)

- 7 -

の下面に複数の消解 (12)を形成することも有 力である。この消解 (12)は、上部電報 (2) の消解 (12)は、上部電報(2) の消解 (12)は、上部電報(2) の消解 (12)に対して、大学をである。この消化 (12)に対して、クローの ので表す。 (12)に拡致とせるのに有効な しのでの角をが生し、(5)にあって、安定を から、こので、(12)に対したびので 形成。 こので、(12)の形形では、(12)の形形では、(12)の形形では、(12)の形形でに、(12)の形形でに、(12)の形形でに、(13)に表すに、(13)に表すに、(13)に表すに、(13)に、(14)に表すに、(14)に

上部電極 (2) の形状を第5回のように変える こともできる。このことにより、さらに表面処理の均一化を高めることができる。

大気圧下においては、従来、グロー放電を発生 させることは困難であったが、このように希ガス

- 8 -

を用い、固体誘電体を電価に設し、上部電極の 下面に複数の誘導を形成することにより、高安定 性のがは、金属、合金、セラミックス、コー なが、プラス・ローが、金属、合金、セラミックス、オー スができる。また、使用するモノマー気体によって は、反応促進用のハロゲン、酸素、水素などをさ はに選入してもよい。

次に実施例を示し、さらに詳しくこの発明について説明する。

宝林例1

電極直後30 na巾、電極間距離10 naの耐熱性 カプトン被賽電毎用いた第1図の装置において、 次の条件によりエチレンモノマーからポリエチレ ン膜を形成した。

- (a) 反応ガス濃度(%)
- エチレン/He=95/5 (h) 被 撃
 - 大気圧 3000Hz, 1.05KV, 3 mA

- 9 -

(c) 基 体

アルミニウム基根

アルミニウム基板の表面に、製質速度 11417A / 2 hrでポリエチレン膜を得た、透明で、付着強 度はさわめて良好であり、膜厚も均一であった。

反はさわめし気がであり、原体をパーく ロッル・ また、この例においては、アーク放電を生ずる ことなく、高安定なグロー放電が発生し、高語性、 高安定性のプラズマを得ることができた。 審性例2

実施例1と同様にして、次の条件でポリエチレンテレフタレート膜を処理し、その表面を離水化した。炭素-フッ素改質膜の生成が確認された。

(a) 反応ガス濃度(%)

CF4 / He = 81.8/8.4 CF4: 2011 / 分

He : 216.7m3 /#

(b) 放 電

大気圧

3000Hz, 3.46~3.75KV, 8 mA

処理時間と接触角との関係を示したものが表 1 ー 10 ー

** 0

英雄例 項 目	実施例3	実施例4	比較例
反応ガス液量 CF4 He 放電(大気圧) 電 近 処理時間 接触角	93.6mg /分 216.7mg /分 1 DmA 3.99KV 5分 1 2 B*	93.6mg /分 216.7mg /分 3 mA 2.74KV 2 0分 1 3 7	- - - 68.

である。また、比較のために未処理の場合の接触 角を示した。

表面の疎水化が確認された。また、処理状態は カーであった。

26 1

			44 4		
处理時	翸	30秒	1分	5分	未処理
接 触	角	85.5*	96.0*	98.0	64.

実施例3~4

電導体グラファイト (ラッピング済み)を基体 として、実施例2と同様にして処理した。表2に 示した条件により処理を行った。

この場合の接触角も測定し、著しく疎水化して いることを確認した。処理状態は均一であった。 その結果を表2に示した。

なお、菌体誘導体を用いない電板からなる装置 においては、アーク放電が発生して処理できなかった。

- 11 -

実施例5~6

第1図および第2図の反応装置を用いて、シリコン基件上にプラズマ 重合ポリエチレン 膜を形成した。

(8) 反応ガス

C₂ H₅ : 3.6m2 / 分 He : 4495m2 / 分

(b) 放 覧 3000Hz, 1.5 時間

大気圧, 常温

シリコン基体の機断距離とプラズマ重合ポリエ チレン膜の膜厚との関係を示したものが第6図で ある。

この第6回から明らなかように、節1回の反応 質での場合(a)に比べて、第2回(同心円消析 上部電極使用)の場合(b)には、既厚か付はさ らにに均一になっていることがわかる。プラズマ が進株表面を観に対して安定していることを示し ている。

もちろん、以上の例により、この発明は限定さ

- 13 -

れるものではない。反応容器の大きさおよび形状、電極の精漁、構成および形状、上部電板下面の潜 筋の形状およびその数、反応ガス機体を構造の構造 はび構成等の細部については、機々な監機が可能 であることはいうまでもない。

(発明の効果)

また、基体の材質によらず、所望の処理を行う ことができる。

4. 図面の簡単な説明

第1回および第2回は、各々、この発明の反応 装置の一例を示した断面図である。

第3回および第4回は、反応装置の上部電板の 下面の一例を示した裏面図である。

- 14 -

第5団は、反応装置の上部電極の別の例を示した要都断面図である。

第6回は、この発明の方法による導膜形成時の 基体の横断距離と薄膜との関係を示した相関図で

1…ベルジャー

2 …上部電極

3 … 下 都 電 極

4 a、4 b…固体誘電体

5 … 基 体

6…反応ガス等入口

7…關 孔

9…排出口

10…温度センサ

11…加熱ヒータ

13…六 海

13…穴 神

代理人 弁理士 西 澤 利 失

